

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ Patentschrift
①⑪ DE 2809871 C2

②① Aktenzeichen: P 28 09 871.7-44
②② Anmeldetag: 8. 3. 78
④③ Offenlegungstag: 13. 9. 79
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 13. 10. 88

⑤① Int. Cl. 4:
C08 G 77/02
C 09 D 3/82
C 04 B 24/40

DE 2809871 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:

Hüls Troisdorf AG, 5210 Troisdorf, DE

⑦② Erfinder:

Nestler, Heinz, Dr., 5210 Troisdorf, DE;
Schnippering, Friedhelm, 5209 Siegburg, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-AS 13 00 289
GB 9 48 136
GB 8 40 278

NOLL, W.: Chemie und Technologie der Silicone,
1968, S.560-563, 567-569;

⑤④ Verfahren zur Herstellung partieller Hydrolysate von Tetra-(2-alkoxyäthyl)-silikaten

DE 2809871 C2

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von lagerstabilen partiellen Hydrolysaten von Orthokieselsäure-tetra-(alkoxyalkyl)-estern mit einem SiO_2 -Gehalt zwischen 11 und 19%, bei denen 45 bis 95% der Estergruppen durch Zusatz von angesäuertem Wasser hydrolysiert werden, dadurch gekennzeichnet, daß bereits zu Beginn der Umsetzung die Gesamtmenge des Wassers, die 4 bis 8,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Ester und Wasser, beträgt, mit dem Ester vermischt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vermischen in Gegenwart von Etheralkoholen, welche der Esterkomponente des Kieselsäureesters entsprechen, in Mengen zwischen 3 und 5 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Ansatz, durchgeführt wird.
3. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser mit 0,5 bis 5%, bezogen auf das Wasser, einer anorganischen Säure angesäuert ist.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wassermenge vorlegt und den unhydrolysierten Ester diesem vorgelegten Wasser hinzufügt.
5. Verwendung eines Hydrolysats, das gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 hergestellt wurde, als Bindemittel in Zinkstaubbeschichtungen oder Gießformen in Fein- und Genaußverfahren.

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von lagerstabilen, partiellen Hydrolysaten von Orthokieselsäuretetra(alkoxyalkyl)estern gemäß Anspruch 1.

Die Herstellung von Lösungen partiell hydrolysierter Kieselsäureester sowie deren Verwendung zum Binden feinteiliger Stoffe sind bekannt. Systeme, die solche Hydrolysate enthalten, finden insbesondere Anwendung bei der Zubereitung von Zinkstaubbeschichtungen sowie in der Gießertechnik zum Herstellen von keramischen Gießformen für das Genauß- oder das Feingußverfahren.

In den meisten Fällen wird bei der Herstellung der Teilhydrolysate von Orthoäthylsilikat oder von Polyäthylsilikat ausgegangen, die beide aus Siliciumtetrachlorid und Äthanol leicht zugänglich sind. Die genannten Silikate sind in einfachen Verfahren herstellbar und besitzen in anwendungstechnischer Beziehung Vorteile aufgrund ihres relativ hohen Gehalts an SiO_2 und ihrer Reaktivität gegenüber Wasser. Ihre Reaktion mit Wasser bzw. verdünnter Säure unter Abspaltung des leicht abtrennbaren Äthanol — bei der zunächst partiell hydrolysierte und kondensierte Kieselsäureester und schließlich bindungsfähiges SiO_2 entsteht — bestimmt den technischen Wert des Produktes. Das Spaltprodukt Äthanol weist jedoch einige Nachteile auf, wie z. B. sein niedriger Flammpunkt und die niedrige Verdunstungszahl, so daß diese Zubereitungen in manchen Anwendungsgebieten als Bindemittel ungeeignet sind. Aufgrund dieser Nachteile erschien es sinnvoll, nach anderen Ausgangssilikaten für Bindemittel auf Basis von Kieselsäureestern zu suchen.

Bei der Auswahl geeigneter Silikate spielt neben dem Flammpunkt und der Flüchtigkeit der zugrundeliegenden Alkohole insbesondere auch der Si -Gehalt der Verbindung — üblicherweise als SiO_2 -Gehalt angegeben — eine ausschlaggebende Rolle. Als späterer bindender Anteil der Zubereitung darf er nicht zu niedrig liegen; die oben genannten Äthylsilikate mit ihren SiO_2 -Gehalten von ca. 28 bzw. 40% weisen einen auch für die Hydrolysereaktion mit Wasser und den Zusatz geeigneter Lösungsmittel ausreichend großen Spielraum nach unten auf.

Wenn man nun jedoch zu Kieselsäureestern von Alkoholen, die 4 Kohlenstoffatome enthalten und die in ihren Eigenschaften den oben genannten Anforderungen entsprechen, wie z. B. Äthoxyäthanol, übergeht, dann sinkt der SiO_2 -Gehalt dieser Ester auf etwa 15% ab. Hydrolysiert man nun einen solchen Orthokieselsäureester in gewohnter Weise in Gegenwart entsprechender Lösungsmittel mit ebenfalls höherem Flammpunkt, so wird der SiO_2 -Gehalt des resultierenden Hydrolysats in unzulässiger Weise zusätzlich gesenkt. Außerdem treten, wenn man das zuzusetzende Gemisch aus verdünnter Säure und Lösungsmittel zu arm an Lösungsmittel einstellt, trübe Lösungen ein, aus denen allmählich ein Niederschlag ausfällt. Diese Erscheinung dürfte ihre Ursache darin haben, daß die allmählich entstehenden Hydrolyseprodukte im noch unveränderten Ausgangsester nur geringe Löslichkeit aufweisen und einer gewissen Menge Lösungsmittel, hier insbesondere Äthoxyäthanol, zur Lösungsvermittlung bedürfen.

Um trotz dieser Nachteile aus Äthoxyäthylsilikat ein technisch brauchbares Bindemittel zu erhalten, wird bei dem Verfahren der GB PS 13 51 502 von einem vorkondensierten Produkt mit mindestens 19,1% SiO_2 ausgegangen; dieses wird mit verdünnter Salzsäure hydrolysiert in Gegenwart von soviel geeignetem Lösungsmittel, daß das partiell hydrolysierte Silikat nicht ausfällt. Auch dem in der DE-OS 21 47 865 genannten Bindemittel werden Polysilikate mit mindestens 19% SiO_2 zugrundegelegt. Ein solch relativ hoher SiO_2 -Gehalt in Kieselsäure-alkoxyalkylestern ist nur mit den an SiO_2 reicheren Polysilikaten zu erreichen; die zusätzlich zu den Estergruppen an Si -Atom noch $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ Bindungen enthalten. Diese Polysilikate sind dann wie üblich in Gegenwart geeigneter Lösungsmittel mit verdünnter Säure bis zu dem gewünschten Hydrolysegrad hydrolysierbar. Ziel der vorliegenden Anmeldung ist es, diese umständliche, mehrstufige Verfahrensweise zur Herstellung einer Lösung eines partiell hydrolysierten Äthoxyäthylsilikats zu vereinfachen.

Es wurde nun gefunden, daß man zu klaren bis opaken gut bindungsfähigen Hydrolysaten aus Orthokieselsäure-tetra-(alkoxyalkyl)-estern mit einem SiO_2 -Gehalt zwischen 11 und 19% aus den entsprechenden Orthokieselsäureestern ohne die Zwischenstufe der Kondensation und gegebenenfalls unter Verwendung von nur einem Minimum an zusätzlichem Lösungsmittel fast ohne Verlust an SiO_2 -Gehalt, bezogen auf den Ausgangsester, gelangt. Ein solches Verfahren zur Herstellung von lagerstabilen partiellen Hydrolysaten dieser Orthokieselsäure-tetra-(alkoxyalkyl)-ester, bei denen 45 bis 95% der Estergruppen durch Zusatz von angesäuertem Wasser hydrolysiert werden, ist dadurch gekennzeichnet, daß bereits zu Beginn der Reaktion die Gesamtmenge des Wassers, die 4 bis 8,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Ester und Wasser, beträgt, mit dem Ester

vermischt wird.

Es wurde weiterhin gefunden, daß man ein völlig klares Produkt auch ohne jede Mitverwendung eines zusätzlichen Lösungsmittels erhält, wenn man — in Umkehrung der üblicherweise bei der Hydrolyseherstellung angewandten Verfahrensweise — die zur Erreichung des beabsichtigten Hydrolysegrades ausreichende Menge Wasser bzw. verdünnte Säure vorlegt und das Silikat allmählich zulaufen läßt. Auch in diesem Fall wird der ersten Teilmenge Kieselsäureester die volle Menge Wasser angeboten. Unter sofortigem Temperaturanstieg verläuft die Reaktion dann zu einem völlig klaren Produkt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird also der Kieselsäurealkoxialester mit der dem gewünschten Hydrolysegrad entsprechenden Menge Wasser bzw. verdünnter Säure, die gegebenenfalls zusätzlich noch eine geringe Menge eines Lösungsmittels enthält, derart umgesetzt, daß man dem Ester sofort die zur gesamten Umsetzung notwendige Menge Wasser anbietet. Bei einem solchen spontanen Vermischen dieser beiden Flüssigkeitsmengen treten Niederschläge nicht auf und man erhält ein Bindemittel mit einem vertretbaren SiO_2 -Gehalt.

Als Lösungsmittel, die gegebenenfalls bei der Reaktion hinzugefügt werden, eignen sich bevorzugt diejenigen Alkohole, die der Esterkomponente des Kieselsäureesters entsprechen. Sie werden nur in Mengen zwischen 3 und 5%, bezogen auf den gesamten Ansatz, eingesetzt.

Bei der bevorzugten Arbeitsweise kann man sogar ohne Zusatz irgendwelchen Lösungsmittels die Umsetzung durchführen, indem man in Umkehrung der üblichen Verfahrensweise die benötigte Menge verdünnter Säure in einem Rührkessel vorlegt und den Kieselsäureester allmählich ohne Unterbrechung zulaufen läßt, wobei die Reaktion unter Wärmeentwicklung abläuft.

Der Hydrolysegrad ist innerhalb der im Anspruch 1 genannten Grenzen an sich frei wählbar, wobei die Regel gilt, daß mit zunehmendem Hydrolysegrad, also mit zunehmender Menge zugesetzten Wassers, die Reaktivität des gebildeten Hydrolysats bezüglich seiner Bindereigenschaften wächst, seine Lagerstabilität jedoch abnimmt. Hydrolysegrade von über 100% sind daher für ein lagerstabiles Produkt wenig sinnvoll, ebenso wie Bindemittel mit Hydrolysegraden von etwa unterhalb 40% wegen der für den praktischen Gebrauch zu trägen Reaktion. Beansprucht wird daher ein Hydrolysegrad im Bereich von 45 bis 95%, bevorzugt von 55 bis 90%. Dies bedeutet, daß statistisch gesehen, 45 bis 95%, bevorzugt 55 bis 90%, der in dem Kieselsäureester vorhandenen Estergruppen hydrolysiert sind.

Um einen solchen Hydrolysegrad zu erhalten, muß man, auf den Gesamtansatz bezogen, Wassermengen von 4 bis 8,5%, bevorzugt von 5 bis 8,2% einsetzen.

Die Reaktion wird sauer katalysiert. Es werden meist anorganische Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure angewandt, von denen Salzsäure bevorzugt wird. Die Menge eingesetzter Säure ist an sich nicht kritisch; sie muß jedoch ausreichen, die Hydrolysereaktion sofort beim Zusammengeben der Komponenten in Gang zu setzen, was sich durch sofortigen Temperaturanstieg bemerkbar macht. Weiterhin soll die Säuremenge nicht so groß sein, daß die Säure nach dem späteren Ausreagieren des Binders, z. B. mit Zinkstaub bei Korrosionsschutzanstrichen oder mit keramischem Pulver bei Gießformen zu Schwierigkeiten oder Schäden im Endprodukt führt. So werden praktischerweise anstelle der oben genannten Wassermengen verdünnte Säuren mit Konzentrationen von 0,5 bis 5%, insbesondere von 1 bis 3%, eingesetzt. Im Falle von Salzsäure entspricht dies etwa Säuremengen von 0,02 bis 0,4% HCl, auf den gesamten Ansatz bezogen.

Die Temperatur steigt bei Ausgangstemperaturen der Komponenten von etwa 20°C nach Beginn der Umsetzung sehr rasch auf etwa 50°C und bleibt dann auf dieser Höhe, um gegen Ende der Reaktion allmählich abzufallen.

Das vorliegende Verfahren eignet sich besonders zur Teilhydrolyse solcher Kieselsäureester, die sich mit der üblichen Verfahrensweise, bei der das Wasser dem Kieselsäureester im kontinuierlichen Zufluß hinzugegeben wird, nicht herstellen lassen, weil sich dabei ungewünschte Niederschläge bilden. Die zu hydrolysierenden Kieselsäureester sind demzufolge solche, die bereits einen relativ geringen SiO_2 -Gehalt — zwischen 11 und 19% — besitzen, bei denen also bei der zusätzlichen Verwendung von Lösungsmitteln gemäß dem Stand der Technik der Gesamt- SiO_2 -Gehalt des erhaltenen Bindemittels auf Werte absinken würde, die eine vernünftige Abbindeung durch das entstehende SiO_2 beim Abbindeprozeß nicht mehr garantieren. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich demnach besonders solche Kieselsäureester hydrolysieren, die durch die Formel $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OR})_4$ gekennzeichnet sind, in der R für Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen steht.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Hydrolysate weisen bemerkenswert lange Lagerzeiten auf, die z. B. bei einem Hydrolysegrad von 75% bei 70°C länger als 4 Monate betragen. Der Flammpunkt dieser Zubereitungen liegt bei mindestens 44°C.

Die erfindungsgemäß hergestellten Teilhydrolysate sind vielseitig als Binder dort zu gebrauchen, wo eine silikatische Bindung feinteiliger Feststoffe gewünscht wird. Bei der Verwendung als Bindemittel für Zinkstaubfarben ist neben dem höheren Flammpunkt die ausgesprochen lange Topfzeit der angesetzten Farbe bemerkenswert, die bei einem Hydrolysegrad des Binders von 65 bis 70% bei länger als 3 Monate liegt. Auch der Einsatz als Bindemittel für keramische Gießformen ist problemlos und führt zu dimensionsstabilen, oberflächen-genaue Formen, die zum Vergießen von Metallen und Legierungen bis hin zum Stahl geeignet sind.

Beispiel 1

In einem Reaktionskolben wurden 6 Gew.-Teile 2%iger Salzsäure vorgelegt und 94 Gew.-Teile Tetra-(2-äthoxyäthyl)-silikat innerhalb von ca. 10 Minuten unter ständigem Rühren zugesetzt. Durch die spontane Reaktion stieg die Temperatur in der ersten Minute auf über 40°C an, wobei die Mischung völlig klar wurde. Die maximale Temperatur von etwa 50°C wurde nach ca. 3 Minuten erreicht, d. h. bevor die gesamte Menge Äthoxyäthylsilikat zugegeben war. Der Hydrolysegrad des erhaltenen Bindemittels betrug ca. 67%, der SiO_2 -Anteil ca. 14,5%. Der

Flammpunkt lag bei 44°C. Nach einer Lagerzeit von 4 Monaten, bei 70°C traten weder Niederschläge noch Gelierung auf.

Beispiel 2

In gleicher Weise wie unter Beispiel 1 beschrieben wurden weitere Bindemittel mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

	SiO ₂ -Anteil	Hydrolysegrad
a) 5 Gew.-Teile Salzsäure 2%ig 95 Gew.-Teile Tetra-(2-äthoxyäthyl)-silikat	14,6%	55%
b) 8 Gew.-Teile Salzsäure 2%ig 92 Gew.-Teile Tetra-(2-äthoxyäthyl)-silikat	14,2%	91%
c) 6 Gew.-Teile Salzsäure 1%ig 94 Gew.-Teile Tetra-(2-äthoxyäthyl)-silikat	14,5%	67%
d) wie c), jedoch mit 3%iger Salzsäure	14,5%	67%

Sämtliche Bindemittel zeigten einen wie in Beispiel 1 beschriebenen Temperaturverlauf. Es entstanden klare, stabile Produkte mit Lagerstabilitäten bei 70°C von mindestens zwei Monaten.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

In einem Kolben, der mit einem Rührer versehen ist, werden 89 Gew.-Teile Tetra-(2-äthoxyäthyl)-silikat vorgelegt und innerhalb 12 Minuten mit einer Mischung aus 6 Gew.-Teilen 3%iger Salzsäure und 5 Gew.-Teilen Äthoxyäthanol versetzt. Das Gemisch wird laufend gerührt. Die Temperatur steigt allmählich bis auf 43°C nach Beendigung des Zulaufs und auf 45°C nach weiteren 8 Minuten. Das Endprodukt ist trübe, nach einem Tag Stehen beginnt ein Niederschlag auszufallen. — Die Mischung ist als Bindemittel nicht brauchbar.

Beispiel 4

In dem in Beispiel 3 genannten Kolben werden 89 Gew.-Teile Tetra-(2-äthoxyäthyl)-silikat vorgelegt und unter Rühren ein Gemisch aus 6 Gew.-Teilen 3%iger Salzsäure und 5 Gew.-Teilen Äthoxyäthanol in einem Guß zugesetzt. Innerhalb 1 1/2 Minuten steigt die Temperatur auf 42°C an und fällt dann langsam wieder ab. Das entstandene Produkt ist klar und lagerstabil; sein Hydrolysegrad liegt bei 69%.

Beispiel 5 (Verwendung in einer Farbzusammensetzung)

10 Gew.-Teile eines Bindemittels gemäß Beispiel 1 und 43 Gew.-Teile Zinkstaub Type Lindur S 75 MM wurden zu einer Farbe vermischt. Diese Farbe wurde auf eine gesandstrahlte Stahlplatte aufgetragen und lieferte eine gut haftende und ausreichend harte Beschichtung, die nach 6 Stunden die Bleistiftheite H aufwies.

Einen solchen Farbsystem können, wie allgemein üblich, auch Antiabsetzmittel (z. B. Bentone und hochdisperse Kieselsäuren) zugesetzt werden. Solche Zinkstaubbeschichtungen stellen dann hochwertige Korrosionsschutzanstriche dar.

Beispiel 6 (Schlickerformulierung für Feingießformen)

In eine Schlickermischung, bestehend aus 170 Gew.-Teilen Bindemittel gemäß Beispiel 2d und 600 Gew.-Teilen Zirkonsilikatmehl werden Wachsmodelle in bekannter Weise getaucht und anschließend in einem Fließbett mit feinkörnigen Feuerfestprodukten besandet. Eine solche Schicht wird zunächst an der Luft getrocknet und dann in einer mit Ammoniakgas gefüllten Kammer gehärtet. Bevor weitere Schichten in gleicher Weise aufgebracht werden, muß die darunter liegende Schicht zunächst gut belüftet werden, um anhaftende Ammoniakreste zu vertreiben. Aus einer solchen Schale, die aus ca. 5 bis 8 Schichten besteht, wird das Wachs ausgeschmolzen und anschließend die Keramik bei ca. 1000°C gebrannt. Nach dem Brennen können diese Schalen abgegossen werden.

Beispiel 7 (Schlickerformulierung für Genauigßformen)

120 Gew.-Teile Schmelzmullit 0—0,04 mm
40 Gew.-Teile Schmelzmullit 0,12—0,25 mm
40 Gew.-Teile Schmelzmullit 0,25—0,5 mm

werden mit 57 Gew.-Teilen Bindemittel gemäß Beispiel 2c gemischt. Nach Zusatz von 4 Gew.-Teilen 10%iger Ammoniumcarbonat-Lösung und intensivem Rühren entsteht eine Schlickermischung, die nach dem Übergießen über ein geeignetes Modell innerhalb kurzer Zeit (ca. 7 Minuten) abbildet. Nach dem Entfernen des Modells

PS 28 09 871

kann die Form abgeflammt und gebrannt werden. Derartig hergestellte Formen sind zum Abgießen von Stahl geeignet.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55